

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 94258

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

MKP C23b 5/08

Zgłoszono: 10.07.74 (P. 172602)

Pierwszeństwo: 24.07.73 Związek  
Socialistycznych  
Republik  
Radzieckich

Int. Cl<sup>2</sup>. C25D 3/12

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

CZYTAŁNIA

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ordена Trudovogo Krasnogo Znameni Institut Khimii  
i Khimicheskoi Tekhnologii Akademii Nauk Litovskoi SSR,  
Wilno (Związek Socialistycznych Republik Radzieckich)

## Kąpiel do nakładania powłoki niklowej z wtrąconymi cząstkami obojętnymi

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do nakładania powłok niklowych z wtrąconymi cząstkami obojętnymi.

Powłoki niklowe z wtrąconymi cząstkami obojętnymi stosuje się przy mikrospekąnym chromowaniu i niklowaniu srebrzysto-matowym (tak zwanym satynowym). Powłoki te stosuje się w celu zwiększenia odporności korozyjnej powłok niklowo-chromowych i w celu nadania powłokom niklowym wyglądu satynowego. Warstwę niklową z wtrąconymi cząstkami obojętnymi nakłada się zwykle na podwarstwę niklową, a następnie nakłada się chrom.

W przypadku nakładania powłoki niklowej satynowej nałożenie warstwy chromu nie jest konieczne. Przy nanoszeniu warstwy chromowej niklowe powłoki z wtrąconymi cząstkami obojętnymi warunkują tworzenie struktury mikrospekanej w warstwie chromowej.

Cząstki wbudowujące się w powłokę niklową, tworzą w niej miejsca izolowane, na których warstwa chromu nie osadza się. W ten sposób powstaje mikroporowata struktura powłoki chromowej, warunkująca podwyższenie własności ochronnych odporności korozyjnej powłok niklowo-chromowych.

Wiadomo, że korozja powłok niklowo-chromowych rozpoczyna się w porach i spekaniach powłoki chromowej i ma charakter elektrochemiczny. Tworzą się lokalne ogniwa galwaniczne, w których anodę stanowi nikiel, znajdujący się na dnie porów lub pęknięcia, a katodę masa chromu.

W przypadku zwykłych powłok niklowo-chromowych w wymienionych ogniwach płaszczyzna anody jest, w porównaniu do katody, bardzo mała. Dlatego korozja szybko postępuje w głąb powłoki niklowej. Dla mikroporowatej warstwy chromowej płaszczyzna anodowa zwiększa się znacznie z powodu mikroporowatości, dzięki czemu zmniejsza się gęstość prądu anodowego i szybkość wnikania korozji w głąb powłoki niklowej.

Powłoki niklowe z wtrąconymi obojętnymi cząstkami, warunkującymi zwiększenie odporności korozyjnej powłok niklowo-chromowych, lub uzyskiwanie satynowego wyglądu powłok niklowych nakłada się z elektrolitów do niklowania z dodatkiem określonej liczby obojętnych, to jest nie przewodzących prądu elektrycznego

i nierozpuszczalnych cząstek dyspersyjnych. Znanе jest obecnie wiele elektrolitów do nanoszenia powłok niklowych z wtrąconymi cząstkami obojętnymi.

W zależności od natury, dyspersji i stężenia stosowanych cząstek można uzyskiwać powłoki o różnej odporności korozyjnej i o różnym wyglądzie (błyszczące, satynowe i matowe).

Jednak znane kąpiele, wykazują ogólną wadę – w przypadku detali profilowanych, powłoki niklowe z intruzyjnymi cząstkami obojętnymi nie zapewniają otrzymania równomiernej siatki mikropor w warstwie chromowej i jednorodności wyglądu dekoracyjnego. Wymienione wady spowodowane są, głównie, nierównomiernością rozmieszczenia cząstek intruzyjnych w nikłowej powłoce.

Znaną jest kąpiel z brytyjskiego opisu patentowego nr 1041753, zawierająca siarczan nikławy, chlorek nikławy, kwas borowy, organiczne związki sulfonowe, organiczne związki nienasycone, kaolin, dwutlenek krzemu, który pozwala na polepszenie rozmieszczenia mikropor w warstwie chromowej. W skład tego elektrolitu wprowadza się w granicznym przypadku dwie różne substancje obojętne o różnej dyspersyjności. Średnie wymiary większych cząstek wynoszą 0,5–5  $\mu$ , a małych – nie więcej niż 0,1 średniej średnicy większych. W ten sposób z powodu szerokiej gamy wielkości cząstek zapewnia się tworzenie mikroporów w szerokim zakresie grubości warstw chromu.

Jednakże wprowadzenie do kąpiele do nikłowania cząstek w ilości, dostatecznej dla utworzenia 10–30 tysięcy por na 1 cm<sup>2</sup>, zapewnia spodziewaną odporność korozyjną tylko dla płaszczyzn poziomych, lecz niedostateczną na pionowych płaszczyznach pokrywanego wyrobu. Na płaszczyznach znajdujących się pod kątem, lub w położeniu poziomym, liczba cząstek wtrąconych znajdujących się w powłoce, jest z powodu sedymentacji znacznie większa, a w niektórych przypadkach aż dziesięciokrotnie większa, niż liczba cząstek wtrąconych na płaszczyznach pionowych. Nierównomierne rozmieszczanie cząstek wpływa także na wygląd otrzymywanych powłok.

Zwiększenie liczby cząstek na płaszczyznach poziomych, lub odcinkach nachylonych pod kątem, powoduje matowość osadzającej się powłoki.

Celem niniejszego wynalazku było wyeliminowanie omówionych niedogodności. W tym celu należy opracować taki skład kąpiele, która pozwalałaby otrzymać galwaniczne powłoki nikłowe z równomiernym rozmieszczeniem wtrąconych obojętnych cząstek przy nikłowaniu detali o złożonym profilu. Cel ten osiąga się przez zastosowanie kąpiele według wynalazku, zawierającej siarczan nikławy, chlorek nikławy, kwas borowy, organiczne związki sulfonowe, organiczne związki nienasycone, kaolin i nieorganiczne związki krzemu, w postaci krzemianów metali alkalicznych, których ilości w stosunku do ilości kaolinu wynoszą odpowiednio od 1 : 5 do 1 : 50.

Wprowadzenie krzemianów metali alkalicznych do elektrolitu do nikłowania, zawierającego zdyspergowane cząsteczki kaolinu, pozwala rzeczywiście polepszyć rozmieszczenie wtrąconych cząstek kaolinu nikłowej powłoce, osadzającej się na profilowanej powierzchni. Uzyskiwany efekt można tłumaczyć tym, że krzemiany metali alkalicznych, zmieniają wielkości ładunku naładowanych cząstek kaolinu, co znacznie obniża ich zdolność wtrącania w powłocę galwanicznej. Pozwala to dziesięciokrotnie zwiększyć stężenie kaolinu w elektrolicie bez obniżenia wyglądu dekoracyjnego nakładanych powłok.

Ponadto wprowadzenie do kąpiele do nikłowania krzemianów metali alkalicznych, zapobiega zlepianiu się cząstek kaolinu i zmniejsza ich szybkość sedymentacji. W rezultacie tego, znacznie polepsza się równomierność rozmieszczenia cząstek kaolinu w całej objętości elektrolitu i w warstwie przykatodowej.

Stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem stężenia krzemianów metali alkalicznych, przy stałej zawartości kaolinu, zwiększa się liczba cząstek wtrąconych w powłocę nikłowej. Znanе jest, że zwiększenie liczby cząstek wtrąconych w powłocę nikłowej prowadzi do zmniejszenia połysku powłoki galwanicznej, do wyglądu satynowego. Dlatego też przy zmianie stosunku ilości nieorganicznych związków krzemu do ilości kaolinu, w elektrolicie do nikłowania, uzyskuje się powłoki błyszczące lub powłoki nikłowo-chromowe o wyglądzie satynowym.

W celu polepszenia rozmieszczenia cząstek w powłocę nikłowej, stosuje się w elektrolicie według wynalazku, krzemiany metali alkalicznych w postaci krzemianu sodowego lub potasowego. Jony tych metali w niewielkim stopniu wpływają na fizyko-mechaniczne własności powłok niklowych i nie powodują w procesie nikłowania ubocznych i niepożądanych objawów. Ponadto, wspomniane krzemiany są łatwo rozpuszczalne w wodzie, produkowane są na dużą skalę przemysłową i są tanie.

Kąpiel do nikłowania, zawierająca zdyspergowane cząstki kaolinu, według wynalazku jako krzemiany metali alkalicznych zawiera krzemian sodowy lub potasowy otrzymywany z amorficznego dwutlenku krzemu pod działaniem roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego. W tym celu przed wprowadzeniem do elektrolitu do nikłowania, 5%-ową suspensję dyspersyjnego amorficznego dwutlenku krzemu w wodzie poddaje się działaniu 5–15% roztworu odpowiedniego ługu przy pH 10–12 i przy intensywnym mieszaniu powietrzem.

Jest całkowicie prawdopodobne, że w kwaśnym elektrolicie do niklowania znajduje się mieszanina nieorganicznych związków krzemu, składająca się z krzemianu metalu alkalicznego i dwutlenku krzemu. Rozmiary cząstek dwutlenku krzemu wahają się w zakresie od koloidalnych (w przypadku zastosowania krzemianów), do większych (w zależności od dyspersyjności stosowanego amorficznego dwutlenku krzemu). Dlatego też w kąpeli do niklowania, według wynalazku, stosuje się w charakterze nieorganicznych związków krzemu, krzemiany metali alkalicznych w mieszaninie z dwutlenkiem krzemu użyte w stosunku wagowym odpowiednio od 1 : 1 do 1 : 100.

Kąpiel do niklowania według wynalazku zawierająca składniki w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan nikłowy	300 ± 20
uwodniony chlorek nikławy	50 ± 10
kwas borowy	35 ± 5
imid kwasu benzenosulfonowego	0,5 – 2,0
butyndiol	0,08– 0,25
kaolin (cząstki o średnicy 0,1–3 mm)	1 – 50
nieorganiczne związki krzemowe	0,08– 5,0

zapewnia otrzymanie tak błyszczących jak i satynowych powłok niklowych, o równomiernym rozmieszczeniu wbudowywujących się cząstek obojętnych.

Wspomniane powłoki nikłowe, można nakładać na podłoże stalowe lub podwarstwę miedzową, na jednowarstwową lub wielowarstwową powłokę nikłową. W celu zmiany własności fizykomechanicznych lub elektrochemicznych, otrzymywanych powłok, organiczne związki imidowe kwasu benzenosulfonowego i butyndiol, mogą być zastąpione innymi odpowiednimi związkami organicznymi.

Kąpiel według wynalazku pozwala uzyskiwać w porównaniu ze znanymi elektrolitami o wiele bardziej równomierne rozmieszczenie wtrąconych cząsteczek w powłoce nikłowej.

Kąpiel według wynalazku zapewnia uzyskiwanie powłok nikłowo-chromowych błyszczących i satynowych, posiadających wysoką odporność korozyjną. Elektrolit jest stabilny w czasie długotrwałej jego eksploatacji.

W przypadku konieczności zatrzymania mieszaniny powietrznej w elektrolicie na dłuższy czas (15–20 dni) osiadłe cząstki z powodu braku skłonności do cementacji łatwo ulegają zmieszaniu i równomiernie rozprowadzają się w roztworze.

Wszystkie składniki łatwo jest oznaczyć analitycznie i łatwo jest uzupełnić skład kąpeli według danych analizy.

Kąpiel można stosować w dowolnych automatycznych i półautomatycznych urządzeniach galwanicznych, bez dodatkowych nakładów kosztów, w różnych gałęziach przemysłu.

Wszystkie komponenty wchodzące w skład elektrolitu, produkuje się w przemyśle w dużych ilościach.

Poniżej załączono szczegółowy opis korzystnej postaci realizacji niklowania za pomocą kąpeli według wynalazku.

Stosuje się kąpiel, zawierającą składniki w następujących ilościach, w g/l:

uwodniony siarczan nikławy	– 300
uwodniony chlorek nikławy	– 50
kwas borowy	– 40
imid kwasu benzenosulfonowego	– 1,5
butyndiol	– 0,2
kaolin (0,1–1. μm)	– 7,0
krzemian sodowy, otrzymany z dwutlenku krzemu pod działaniem wodorotlenku sodowego	– 0,4

W celu badania równomierności rozmieszczenia wtrąconych cząstek, powłokę nikłową nakłada się na płytki z dolną częścią zagiętą pod kątem 135°. Oblicza się liczbę porów na pionowej i zagiętej części płaszczyzny płytki. Powłoki o grubości 3 μm, nakłada się z przedstawionego elektrolitu na polerowaną powierzchnię z podwarstwą niklu błyszczącego o grubości 20 μm w temperaturze 55°C, pH – 4,5, stosując katodową gęstość prądu 4 A/dm<sup>2</sup> i przy intensywnym mieszaniu powietrzem. Po tym nanosi się warstwę chromu (średnia grubość 0,25 μm).

W celu ujawnienia porów chromowane wzorce pokrywa się miedzią w ciągu 10 minut prądem o gęstości 0,5 A/dm<sup>2</sup>. Liczba porów na pionowej i zagiętej części powierzchni wynosi odpowiednio 15–20 i 20–30 tysięcy porów/cm<sup>2</sup>.

Jak widać z przedstawionych danych, różnica liczby porów w wyżej wspomnianych miejscach jest niewielka.

Przy nakładaniu powłoki niklowej z elektrolitu zdyspergowanymi cząstkami kaolinu, w nieobecności krzemianów metali alkalicznych w analogicznych warunkach, liczba porów na częściach powierzchni pionowej i zagiętej różni się 3–4-krotnie.

Pozostałe zalety i korzyści przedstawionego elektrolitu według wynalazku omówiono niżej w przykładach.

**P r z y k ł a d I.** Niklowe powłoki z wtrąconymi cząstkami nakłada się z kąpeli zawierającej składniki w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan nikławy	–300
uwodniony chlorek nikławy	– 50
kwasy borowy	– 40
amid kwasu toluenosulfonowego	– 1,5
butyndiol	– 0,2
kaolin (0,1–1 $\mu$ )	– 7,0
krzemian sodowy	– 0,3

w temperaturze 55°C, pH – 4,5 stosując katodową gęstość prądu 4 A/dm<sup>2</sup>, przy intensywnym mieszaniu powietrznym, na polerowane płytki, pokryte niklem błyszczącym o grubości 20  $\mu$ m.

W celu badania rozmieszczenia cząstek, stosuje się płytki o dolnej części zagiętej pod kątem 135°C. Powłoka, nałożona z tego elektrolitu zapewnia utworzenie 20–30 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie pionowej i 40–50 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie zagiętej pod kątem.

**P r z y k ł a d II.** W warunkach, jak w przykładzie I, stosowano kąpiel zawierającą składniki w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan nikławy	–320
uwodniony chlorek nikławy	– 60
kwasy borowy	– 35
amid kwasu benzenosulfonowego	– 1,5
chinaldyna	– 0,1
kaolin (0,5–3 $\mu$ m)	– 50,0
dwutlenek krzemu (0,01–0,03 $\mu$ m)	– 5,0
krzemian potasowy	– 5,0

W niklowej powłoce, nałożonej z tego elektrolitu tworzy się 6–8 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie pionowej i 8–11 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie zagiętej pod kątem.

**P r z y k ł a d III.** W warunkach, jak w przykładzie I, stosowano kąpiel zawierającą składniki w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan nikławy	–300
uwodniony chlorek nikławy	– 50
kwasy borowy	– 40
amid kwasu benzenosulfonowego	– 1,5
butyndiol	– 0,2
kaolin (0,5–3 $\mu$ m)	– 50,0
krzemian potasowy, otrzymany z amorficznego dwutlenku krzemu pod działaniem wodorotlenku potasu	– 2,5

W niklowej powłoce, nałożonej z tego elektrolitu, tworzy się 8–10 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie pionowej i 10–12 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie zagiętej pod kątem.

**P r z y k ł a d IV.** W warunkach jak w przykładzie I, stosowano kąpiel zawierającą składniki w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan nikławy	–300
uwodniony chlorek nikławy	– 50
kwasy borowy	– 40
imid kwasu benzenosulfonowego	– 1,5
chinaldyna	– 0,15
kaolin (0,1–1 $\mu$ m)	– 2,0
dwutlenek krzemu (0,01–0,03 $\mu$ m)	– 0,001
krzemian sodowy	– 0,1

W niklowej powłoce, nałożonej z tego elektrolitu tworzy się 25–30 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie pionowej i 35–45 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie zagiętej pod kątem.

Przykład V. W warunkach jak w przykładzie I, stosowano kąpiel zawierającą komponenty w następujących ilościach w g/l:

uwodniony siarczan niklu	–300
uwodniony chlorek niklu	– 50
kwas borowy	– 40
imid kwasu benzenosulfonowego	– 1,5
butyndiol	– 0,2
kaolin (0,1–1 μm)	– 30,0
krzemian sodowy, otrzymany z amorficznego dwutlenku krzemu działaniem wodorotlenku sodowego	– 0,6

W niklowej powłoce, nałożonej z tego elektrolitu, tworzy się 70–90 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie pionowej i 120–160 tysięcy mikroporów/cm<sup>2</sup> na płaszczyźnie zagiętej pod kątem.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel do nakładania powłok niklowych z wtrąconymi obojętnymi cząstkami kaolinu i dwutlenku krzemu w tej powłoce, zawierająca siarczan niklawy, chlorek niklawy, kwas borowy, organiczne związki sulfonowe, organiczne związki nienasycone oraz kaolin i nieorganiczne związki krzemu, z n a m i e n n a t y m, że jako nieorganiczne związki krzemu zawiera krzemiany metali alkalicznych, których ilości w stosunku do ilości kaolinu wynoszą odpowiednio od 1:5 do 1:50.

2. Kąpiel według zastrz. 1; z n a m i e n n a t y m, że jako krzemiany metali alkalicznych zawiera krzemiany potasu i sodu.

3. Kąpiel według zastrz. 2; z n a m i e n n a t y m, że jako krzemiany metali alkalicznych zawiera krzemiany potasu lub sodu, otrzymywane z amorficznego dwutlenku krzemu pod działaniem wodorotlenku potasu lub sodu.

4. Kąpiel według zastrz. 2; z n a m i e n n a t y m, że zawiera krzemiany metali alkalicznych w mieszaninie z dwutlenkiem krzemu w stosunku wagowym od 1:1 do 1:100.

5. Kąpiel według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że w 1 litrze zawiera 300±20 g uwodnionego siarczanu niklawego, 50±10 g uwodnionego chlorku niklawego, 35±5 g kwasu borowego, 0,5–2,0 g imidu kwasu benzenosulfonowego, 0,08–0,25 g butynodiolu, 1–50 g kaolinu (cząstki o średnicy 0,1–3 μm), oraz 0,08–5 g krzemianu potasu lub sodu.

6. Kąpiel według zastrz. 4; z n a m i e n n a t y m, że w 1 litrze zawiera 300±20 g uwodnionego siarczanu niklawego, 50±10 g uwodnionego chlorku niklawego, 35±5 g kwasu borowego, 0,5–2,0 g imidu kwasu benzenosulfonowego, 0,08–0,25 g butynodiolu, 1–50 g kaolinu (cząstki o średnicy 0,1–3 μm), oraz 0,08–5 g krzemianu potasu lub sodu w mieszaninie z dwutlenkiem krzemu.